

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. März 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/20455 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 67/24,  
69/14, 69/24

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09677

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. August 2001 (22.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 43 431.2 4. September 2000 (04.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OOMS, Pieter  
[NL/DE]; Doerperhofstrasse 16, 47800 Krefeld (DE).  
SCHENKE, Bernd-Ulrich [DE/DE]; Eupenstrasse 11,  
46236 Bottrop (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF CARBOXYLIC ACID BENZYL ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CARBONSÄUREBENZYLESTERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of carboxylic acid benzyl esters from dibenzyl ethers in the presence of heteropoly acids.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern aus Dibenzylethern in

WO 02/20455 A1

### Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern aus Dibenzylethern.

5

Benzylacetat, die Hauptkomponente des Jasminöls, ist ein wichtiger Riechstoff zur Herstellung von Duftkompositionen und Ausgangsprodukt für die Herstellung von Fruchtethern.

10

Über die Herstellung von Benzylacetat ist bereits mehrfach berichtet worden. So ist beispielsweise die Herstellung von Benzylacetat durch Umsetzung von Benzylalkohol mit Essigsäure seit langem bekannt. Benzylacetat kann auch durch Umsetzung von Benzylchlorid mit Alkaliacetaten gegebenenfalls in Gegenwart von Phasentransferreagenzien hergestellt werden (Wang et al., Chem. Eng. Commun. 100, (1991), 135-147). Nachteilig ist die Bildung von Salzen, die entsorgt werden müssen und somit die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens verringern.

15

20

DD-A5-286 577 beschreibt die Herstellung von Benzylacetat durch Umsetzung von Dibenzylether mit Essigsäureanhydrid. Nachteilig sind die drastischen Reaktionsbedingungen (300°C/20 MPa) und die nur mäßigen Ausbeuten.

25

Es bestand also die Aufgabe, ausgehend von Dibenzylether ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern bereitzustellen, welches unter milden Reaktionsbedingungen durchführbar ist und zu guten Ausbeuten führt.

30

Überraschenderweise wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern aus Dibenzylethern gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man Dibenzylether mit Carbonsäuren in Gegenwart von Heteropolysäuren als Katalysatoren umsetzt.

Bei dem im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Dibenzylether handelt es sich um einen unsubstituierten oder substituierten Dibenzylether, welcher beispielsweise einen oder mehrere Substituenten aus der Reihe verzweigtes oder geradkettiges C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, CN, CO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, NO<sub>2</sub> oder Halogen tragen kann. Bevorzugte Substituenten sind Methyl, Methoxy oder Chlor. Besonders bevorzugt wird unsubstituierter Dibenzylether eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können Dibenzylether oder Dibenzylether/Benzylalkoholgemische, wie sie beispielsweise bei der Herstellung von Benzylalkohol aus Benzylchlorid anfallen, eingesetzt werden. Der Gehalt der Dibenzylether/Benzylalkoholgemische an Dibenzylether kann beispielsweise bei 50 bis 100 Gew.-% liegen, vorzugsweise liegt er bei 60 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 70 bis 100 Gew.-%.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Carbonsäuren handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylcarbonsäuren, welche gesättigt oder ungesättigt sind und 1 bis 50 C-Atome, vorzugsweise 2 bis 30 C-Atome, besonders bevorzugt 2 bis 10 C-Atome enthalten. Im erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Acrylsäure, Zimtsäure, Phenylelessigsäure, Benzoesäure oder Salicylsäure eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugte Carbonsäuren sind Essigsäure und Propionsäure.

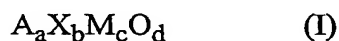
Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter Entfernung des gebildeten Wassers durchgeführt. Geeignet ist die Entfernung des Wassers durch Destillation oder durch Durchleiten eines inerten Gases wie beispielsweise Stickstoff. Bevorzugt werden zur Entfernung des gebildeten Wassers wasserentziehende Mittel eingesetzt, beispielsweise Zeolithe, Aluminiumoxide oder Tonerden. Besonders bevorzugt wird das gebildete Wasser dadurch entfernt, dass man die Umsetzung in Gegenwart des entsprechenden Anhydrids der eingesetzten Carbonsäure als wasserentziehendes

Mittel durchführt. Ganz besonders bevorzugte Anhydride sind Essigsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 2 bis 50 Äquivalente an Carbonsäure, bevorzugt 3 bis 30 Äquivalente, besonders bevorzugt 4 bis 20 Äquivalente, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart des entsprechenden Anhydrids der eingesetzten Carbonsäure durchgeführt, so werden vorzugsweise 0,1 bis 10 Äquivalente Anhydrid, bevorzugt 0,5 bis 7,5 Äquivalente, besonders bevorzugt 1 bis 5 Äquivalente, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt. Da ein Molekül eingesetztes Anhydrid unter Wasseraufnahme zu 2 Molekülen Carbonsäure abreagiert, können im erfindungsgemäßen Verfahren geringere Mengen an Carbonsäure eingesetzt werden. Es werden dann vorzugsweise 1 bis 25 Äquivalente Carbonsäure, bevorzugt 1,5 bis 15 Äquivalente, besonders bevorzugt 2 bis 10 Äquivalente Carbonsäure, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als Heteropolysäuren vorzugsweise solche der Formel (I) eingesetzt



worin

A für Protonen und/oder für Metallkationen steht

X für P, Si, B, Ge, As, I, Se oder Te steht

M für W, Mo, V oder Cr steht

a für 3, 4, 5 oder 6 steht, so dass die Elektroneutralität der Heteropolysäuren oder deren Salze gegeben ist

b für 1 oder 2 steht

c für 12 oder 18 steht und

d für 40 oder 62 steht

Als geeignete Kationen A sind beispielsweise Kationen der Alkalimetalle wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium, oder Kationen der Metalle Mangan, Nickel, Cobalt, Kupfer oder Lanthan oder Protonen zu nennen.

5 Bevorzugte Heteropolysäuren sind Molybdatophosphorsäure, Wolframatophosphorsäure, Vanadatophosphorsäure, Molybdatokieselsäure, Wolframatokieselsäure, Vanatokieselsäure, besonders bevorzugte Heteropolysäuren sind Molybdatophosphorsäure, Wolframatophosphorsäure, Molybdatokieselsäure und Wolframatokieselsäure.

10

Bevorzugte Heteropolysäuren sind weiterhin solche des Keggin-Typs, d.h. Verbindungen der Formel (I), worin b für 1, c für 12 und d für 40 steht und solche des Dawson-Typs, d.h. Verbindungen der Formel (I), worin b für 2, c für 18 und d für 62 steht. Besonders bevorzugte Verbindungen sind  $A_3[PMo_{12}O_{40}]$ ,  
15  $A_3[PW_{12}O_{40}]$ ,  $A_3[SiMo_{12}O_{40}]$  und  $A_3[SiW_{12}O_{40}]$ .

15

Methoden zur Herstellung der Heteropolysäuren sind bekannt und beispielsweise in Römpp, Lexikon der Chemie Band 3, 10. Auflage, Stuttgart/New York 1997, S. 1741; Chemical Reviews 98, 1998, 1ff oder Catal. Rev. Sci. Eng. 37, 1995, 311ff  
20 beschrieben.

20

Die Heteropolysäuren können auch in Form ihrer Hydrate eingesetzt werden. Es können auch Mischungen von Heteropolysäuren im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

25

Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Heteropolysäuren als homogene Katalysatoren oder als heterogene Katalysatoren vorliegen bzw. eingesetzt werden. Ob die Heteropolysäuren als homogene oder heterogene Katalysatoren vorliegen, hängt von der Art und Menge der eingesetzten Heteropolysäure ab. Weiterhin können  
30 die Heteropolysäuren als heterogene Katalysatoren auf einem inerten Träger aufgebracht eingesetzt werden. Als Trägermaterialien sind beispielsweise

30

Aktivkohle, Kieselgel, Aluminiumoxid, Alumosilikate wie Zeolithe oder Schichtsilikate, Tonerden, Titanoxide oder Zirkoniumoxide geeignet.

5 Werden im erfindungsgemäßen Verfahren geträgerte Heteropolysäuren eingesetzt, so werden diese vorzugsweise in getrockneter Form eingesetzt. Die Trocknung kann durch Wärme und/oder Vakuum erreicht werden. Weiterhin kann eine Trocknung durch Waschen mit hydrophilen Flüssigkeiten wie beispielsweise der im Verfahren eingesetzten Carbonsäure oder des entsprechenden Carbonsäureanhydrids erfolgen oder durch azeotrope Destillation mit organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise 10 Toluol, Xylol oder Methylenchlorid.

Die geträgerten Heteropolysäuren können als Pulver oder Formkörper, beispielsweise als Kugeln, Zylinder, Stäbchen, Hohlzylinder oder Ringe, eingesetzt werden. Dabei können die geträgerten Heteropolysäuren im erfindungsgemäßen Verfahren in 15 suspendierter Form oder als Festbettkatalysator eingesetzt werden.

Wird die gegebenenfalls geträgerte Heteropolysäure in suspendierter Form eingesetzt oder liegt die Heteropolysäure in homogener Form vor, so wird sie vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 90 Gew.-%, besonders 20 bevorzugt von 0,1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt. Es wird vorzugsweise unter intensiver Durchmischung der Reaktionspartner gearbeitet. Eine intensive Durchmischung kann auf verschiedene, dem Fachmann bekannte Weise, etwa durch Rührer, Düsen, Strombrecher, statische Mischer, Pumpen, turbulente Strömungen in engen Röhren oder durch Ultraschall erreicht werden.

25 In einer bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die gegebenenfalls geträgerte Heteropolysäure in der eingesetzten Carbonsäure, vorzugsweise in einer Mischung aus eingesetzter Carbonsäure und dem entsprechenden Carbonsäureanhydrid, suspendiert oder mit ihr vermischt und 30 anschließend wird Dibenzylether zudosiert. Nach Beendigung der Reaktion kann die suspendierte gegebenenfalls geträgerte Heteropolysäure beispielsweise durch

Filtration oder Zentrifugation abgetrennt werden. Liegt die eingesetzte Heteropolysäure in homogener Form vor, so wird sie vorzugsweise durch Zugabe einer Base neutralisiert und das Reaktionsprodukt durch anschließende Destillation isoliert.

5

Wird die geträgerte Heteropolysäure als Festbettkatalysator eingesetzt, so werden vorzugsweise Katalysatorbelastungen von 0,05 bis 5000 g Dibenzylether pro Liter Katalysator pro Stunde, bevorzugt von 0,1 bis 4000 g Dibenzylether pro Liter Katalysator pro Stunde, besonders bevorzugt 1,0 bis 3000 g Dibenzylether pro Liter Katalysator pro Stunde, verwendet.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die geträgerte Heteropolysäure als Festbettkatalysator vor und ist vorzugsweise als Katalysatorschüttung in einem Rohr angeordnet. Die Edukte Dibenzylether und Carbonsäure, vorzugsweise in einer Mischung mit dem entsprechenden Carbonsäureanhydrid, können im Gleich- oder Gegenstrom durch Fluten in Kontakt mit dem Katalysator gebracht werden.

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieses in der Rieselfase durchgeführt und die geträgerte Heteropolysäure liegt als Festbettkatalysator vor. Bevorzugt befindet sich die Katalysatorschüttung in einem senkrecht stehenden Rohrreaktor, welcher vorzugsweise Zwischenböden zur besseren Verteilung des Flüssigkeitsstroms und zur besseren Benetzung der Katalysatorschüttung enthält. Vorzugsweise werden die Edukte im Gleichstrom, beispielsweise von oben her, auf die Katalysatorschüttung aufgebracht. Am Ende des Rohres können die Reaktionsprodukte abgezogen werden.

20

25

Die Aufarbeitung kann sowohl im Falle des Vorliegens einer heterogenen suspendierten Heteropolysäure, die gegebenenfalls geträgert ist, als auch bei der Festbettverfahrensvariante so durchgeführt werden, dass ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, vorzugsweise Toluol, zu den Reaktionsprodukten

30

gegeben wird. Nach der Abtrennung der organischen Phase, welche den rohen Carbonsäurebenzylester enthält, kann diese beispielsweise durch Destillation weiter gereinigt werden.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich, teilkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Die Temperatur, bei der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, beträgt vorzugsweise 15 bis 200°C, besonders bevorzugt 25 bis 190°C, ganz besonders  
10 bevorzugt 30 bis 180°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens oberhalb von etwa 115°C muss entsprechend dem Dampfdruck unter erhöhtem Druck gearbeitet werden. Der benötigte Überdruck ist dann wenigstens gleich dem Dampfdruck des  
15 Reaktionsgemisches. Er kann bis etwa 50 bar betragen, vorzugsweise bis 25 bar.

Gegebenenfalls kann das erfindungsgemäße Verfahren unter einem üblichen Schutzgas wie beispielsweise Stickstoff, Helium oder Argon, durchgeführt werden.

- 20 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Carbonsäurebenzylester in guten Ausbeuten bei hohem Umsatz und guter Selektivität. Das erfindungsgemäße Verfahren ist ohne hohen apparativen Aufwand einfach durchführbar.

Die Angaben in den nachfolgenden Beispielen beziehen sich auf das Gewicht.



**Beispiele****Beispiel 1**

5 99,2 g (0,5 Mol) Dibenzylether, 120,0 g (2,0 Mol) Essigsäure und 0,5 g  
Wolframatophosphorsäure (Firma Johnson Matthey) wurden in einem Kolben mit  
Strombrecher und Flügelrührer unter kräftigem Rühren (250 U/min) und unter  
Stickstoff bei 120° C erhitzt. Nach 5 h Reaktionszeit wurde rasch abgekühlt, die  
10 organische Phase nach Zugabe von Toluol und Wasser abgetrennt und  
gaschromatographisch analysiert.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 58 zu 19.

**Beispiel 2**

15 Beispiel 2 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Es wurden 240,0 g (4,0 Mol)  
Essigsäure eingesetzt und die Reaktionszeit betrug 3 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 67 zu 15.

**Beispiel 3**

20

Beispiel 3 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Es wurden 600,0 g (10,0 Mol)  
Essigsäure eingesetzt.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 82 zu 5.

25

**Beispiel 4**

Beispiel 4 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Es wurden 300,0 g (5,0 Mol)  
Essigsäure und 0,5 g Wolframatokieselsäure (Firma Aldrich) eingesetzt, die  
Reaktionszeit betrug 7 h.

30 Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 81 zu 4.

**Beispiel 5**

Beispiel 5 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Es wurden 99,2 g (0,5 Mol) Dibenzylether, 30,0 g (0,5 Mol) Essigsäure, 51,1 g (0,5 Mol) Essigsäureanhydrid und 0,5 g Wolframatophosphorsäure (Firma Johnson Matthey) bei 100 °C umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug 1 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 80 zu 1.

**Beispiel 6**

Beispiel 6 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 0,5 g Wolframatokieselsäure (Firma Aldrich) eingesetzt.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 81 zu 1.

**Beispiel 7**

Beispiel 7 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 0,5 g Molybdatophosphorsäure (Firma Aldrich) eingesetzt, die Reaktionszeit betrug 7 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 50 zu 29.

**Beispiel 8**

Beispiel 8 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 0,5 g Molybdatokieselsäure (Firma Aldrich) eingesetzt.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 47 zu 30.

**Beispiel 9**

Beispiel 9 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 0,1 g Wolframatophosphorsäure (Firma Johnson Matthey) eingesetzt, die Reaktion wurde bei 23 °C durchgeführt, die Reaktionszeit betrug 3 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 70 zu 5.

#### Beispiel 10

5 Beispiel 10 wurde analog zu Beispiel 4 durchgeführt. Es wurden 79,3 g (0,4 Mol) Dibenzylether und 21,6 g (0,2 mol) Benzylalkohol eingesetzt, die Reaktionszeit betrug 5 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 70 zu 18.

#### 10 Beispiel 11

Beispiel 11 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 3,0 g eines Katalysators, hergestellt durch Aufbringen von 75 g Wolframtophosphorsäure (Firma Johnson Matthey) auf 1000 ml Aluminiumoxid SPH 512 (Firma Rhone-Poulenc),  
15 eingesetzt, die Reaktionszeit betrug 7 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 62 zu 19.

#### Beispiel 12

20 Beispiel 12 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 3,0 g eines Katalysators, hergestellt durch Aufbringen von 75 g Wolframtophosphorsäure (Firma Johnson Matthey) auf 1000 ml Aktivkohle ROX 0,8 (Firma Norit), eingesetzt, die Reaktionszeit betrug 1 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 77 zu 1.

25

#### Beispiel 13

Beispiel 13 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 37,0 g (0,5 Mol) Propionsäure und 65,1 g (0,5 Mol) Propionsäureanhydrid eingesetzt, die Reaktionszeit  
30 betrug 1 h.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylpropionat und Dibenzylether im Verhältnis 78 zu 1.

#### **Beispiel 14 (Kontivverfahren)**

5

In einem Reaktor mit 60 Vol.-Teilen, als Festbett angeordnetem Katalysator, hergestellt durch Aufbringen von 75 Gew.-Teilen Wolframatophosphorsäure (Firma Johnson Matthey) auf 1000 Vol.-Teile Titanoxid HSA (Firma Norton), wurde am oberen Ende des Reaktors eine Mischung aus 11,9 Gew.-Teilen/h Dibenzylether und 37,6 Gew.-Teilen/h Essigsäure bei einer Temperatur von 100°C durch das Katalysatorbett geschickt. Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 63,5 zu 21,2.

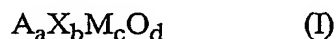
10

Raum-Zeit-Ausbeute: 0,084 kg/lh (bezogen auf den Katalysator).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern aus Dibenzylethern, dadurch gekennzeichnet, dass man Dibenzylether mit Carbonsäuren in Gegenwart von Heteropolysäuren umsetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Heteropolysäuren der Formel (I) eingesetzt werden



worin

A für Protonen und/oder für Metallkationen steht

X für P, Si, B, Ge, As, I, Se oder Te steht

M für W, Mo, V oder Cr steht

a für 3, 4, 5 oder 6 steht, so dass die Elektroneutralität der Heteropolysäuren oder deren Salze gegeben ist

b für 1 oder 2 steht

c für 12 oder 18 steht und

d für 40 oder 62 steht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin A für ein Kation aus der Reihe Wasserstoff, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Mangan, Nickel, Cobalt, Kupfer und Lanthan steht.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Heteropolysäuren Molybdato-phosphorsäure, Wolframatophosphorsäure, Vanadatophosphorsäure, Molybdatokieselsäure, Wolframatokieselsäure oder Vanadatokieselsäure eingesetzt werden.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Dibenzylether um unsubstituierten Dibenzylether handelt.
- 5 6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Dibenzylether um einen substituierten Dibenzylether handelt, welcher einen oder mehrere Substituenten aus der Reihe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, CN,  $CO(C_1$ - $C_6$ -Alkyl),  $NO_2$  oder Halogen trägt.
- 10 7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Dibenzylether in einem Gemisch mit Benzylalkohol eingesetzt wird.
- 15 8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass 2 bis 50 Äquivalente an Carbonsäure, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt werden.
- 20 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter Entfernung des gebildeten Wassers durchgeführt wird.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das gebildete Wasser durch Destillation oder Durchleiten eines inerten Gases entfernt wird.
11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart des entsprechenden Anhydrids der eingesetzten Carbonsäure durchgeführt wird.
- 30 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass 0,1 bis 10 Äquivalente Anhydrid, bezogen auf Dibenzylether eingesetzt werden.

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Heteropolysäure in Mengen von 0,1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt wird.
- 5 14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Heteropolysäure in geträgerter Form vorliegt.
- 10 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die geträgerte Heteropolysäure suspendiert im Reaktionsgemisch vorliegt.
16. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die geträgerte Heteropolysäure als Festbettkatalysator eingesetzt wird.
- 15 17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatorbelastungen von 0,05 g bis 5000 g Dibenzylether pro Liter geträgerter Heteropolysäure pro Stunde verwendet werden.
- 20 18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Temperaturen von 15 bis 200° C durchgeführt wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel:      nal Application No

PCT/EP 01/09677

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7    C07C67/24    C07C69/14    C07C69/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7    C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD 286 577 A (AKAD WISSENSCHAFTEN DDR) 31 January 1991 (1991-01-31) cited in the application the whole document	1
A	GB 1 581 515 A (STANDARD OIL CO) 17 December 1980 (1980-12-17) the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 2001

Date of mailing of the international search report

30/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk

Authorized officer



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intellectual Application No

PCT/EP 01/09677

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 286577	A	31-01-1991	DD 286577 A5	31-01-1991
GB 1581515	A	17-12-1980	AT 353763 B	10-12-1979
			AT 112378 A	15-05-1979
			AT 374443 B	25-04-1984
			AT 271379 A	15-09-1983
			AU 519703 B2	17-12-1981
			AU 3301778 A	16-08-1979
			BE 866037 A1	14-08-1978
			DE 2806255 A1	21-12-1978
			DK 260178 A	11-12-1978
			FR 2393786 A1	05-01-1979
			FR 2393781 A1	05-01-1979
			IT 1094317 B	26-07-1985
			JP 54005911 A	17-01-1979
			NL 7806286 A	12-12-1978
			SE 7806739 A	11-12-1978
			ZA 7800690 A	27-12-1978

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/09677

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/24 C07C69/14 C07C69/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DD 286 577 A (AKAD WISSENSCHAFTEN DDR) 31. Januar 1991 (1991-01-31) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	GB 1 581 515 A (STANDARD OIL CO) 17. Dezember 1980 (1980-12-17) das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/11/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk

Bevollmächtigter Bediensteter

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intel  
iales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/09677

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DD 286577	A	31-01-1991	DD	286577 A5	31-01-1991
GB 1581515	A	17-12-1980	AT	353763 B	10-12-1979
			AT	112378 A	15-05-1979
			AT	374443 B	25-04-1984
			AT	271379 A	15-09-1983
			AU	519703 B2	17-12-1981
			AU	3301778 A	16-08-1979
			BE	866037 A1	14-08-1978
			DE	2806255 A1	21-12-1978
			DK	260178 A	11-12-1978
			FR	2393786 A1	05-01-1979
			FR	2393781 A1	05-01-1979
			IT	1094317 B	26-07-1985
			JP	54005911 A	17-01-1979
			NL	7806286 A	12-12-1978
			SE	7806739 A	11-12-1978
			ZA	7800690 A	27-12-1978

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**